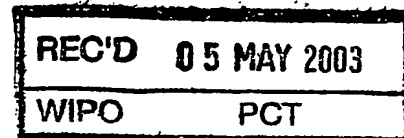


PC1/51 05/041571

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月10日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-004119
[ST.10/C]: [JP2003-004119]

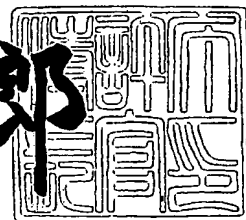
出 願 人
Applicant(s): イビデン株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3027358

【書類名】 特許願

【整理番号】 IB867

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 工藤 篤史

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 国枝 雅文

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 28644

【出願日】 平成14年 2月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891


【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1



【包括委任状番号】 0004108

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ、排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法、及び、塗布材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱形状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

前記接着剤層の熱膨張率 α_L と、前記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【請求項 2】 独立気孔形成可能な材料を含有することを特徴とする塗布材。

【請求項 3】 独立気孔形成可能な材料は、発泡材、無機バルーン及び有機バルーンからなる群から選択される少なくとも 1 の材料からなる請求項 2 記載の塗布材。

【請求項 4】 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱形状の多孔質セラミック部材を 1 個以上含んでなるセラミックブロックの外周面に塗布材層が形成され、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

前記塗布材層は、請求項 2 又は 3 記載の塗布材を用いて形成されていることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【請求項 5】 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱形状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束されたセラミック積層体に切削加工を施すことにより作製されたセラミックブロックの外周部分に充填層が形成されてなり、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法であって、

前記多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束されたセラミック積層体の端面に、作製予定のセラミックブロックの端面が描く輪郭線を重ねた際、該輪郭線と交わる前記多孔質セラミック部材の貫通孔に塗布材を充填する塗布材充

填工程と、

前記塗布材が充填された前記セラミック積層体に切削加工を施すことによりセラミックブロックを作製するセラミックブロック作製工程と

を含むことを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパーティキュレート等を除去するフィルタとして用いられる排気ガス浄化用ハニカムフィルタ、排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法、及び、排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造等において好適に用いることができる塗布材に関する。

【0002】

【従来の技術】

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパーティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

この排気ガスを多孔質セラミックを通過させ、排気ガス中のパーティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるセラミックフィルタが種々提案されている。

【0003】

このようなセラミックフィルタは、通常、一方向に多数の貫通孔が並設され、貫通孔同士を隔てる隔壁がフィルタとして機能するようになっている。

即ち、セラミックフィルタに形成された貫通孔は、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材により目封じされ、一の貫通孔に流入した排気ガスは、必ず貫通孔を隔てる隔壁を通過した後、他の貫通孔から流出するようになり、排気ガスがこの隔壁を通過する際、パーティキュレートが隔壁部分で捕捉され、排気ガスが浄化される。

【0004】

このような排気ガスの浄化作用に伴い、セラミックフィルタの貫通孔を隔てる隔

壁部分には、次第にパティキュレートが堆積し、目詰まりを起こして通気を妨げるようになる。このため、上記セラミックフィルタでは、定期的にヒータ等の加熱手段を用いて目詰まりの原因となっているパティキュレートを燃焼除去して再生する必要がある。

【0005】

しかし、この再生処理においては、セラミックフィルタの均一な加熱が難しく、パティキュレートの燃焼に伴う局所的な発熱が発生するため、大きな熱応力が発生する。また、通常の運転時においても、排気ガスの急激な温度変化が与える熱衝撃等によって、セラミックフィルタの内部に不均一な温度分布が生じ、熱応力が発生する。

その結果、上記セラミックフィルタが単一のセラミック部材から構成されている場合、クラックが発生し、パティキュレートの捕集に重大な支障を与えるといった問題点があった。

さらに、大型のセラミックフィルタを製造しようとする、焼成時の焼成収縮が大きくなるため、形状の制御が困難になるという問題点もあった。

【0006】

そのため、セラミックフィルタを多数の貫通孔が形成された複数の多孔質セラミック部材に分割し、この多孔質セラミック部材が接着剤層を介して結束された構造のハニカムフィルタが開示されている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）。

このようなハニカムフィルタは、再生処理時や運転時に、ハニカムフィルタに作用する熱応力を低減させることができるとともに、多孔質セラミック部材の個数を増減させることで自由にその大きさを調整することができる。

【0007】

ところで、このような構造からなる従来のハニカムフィルタにおいて、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率と、上記接着剤層の熱膨張率とは同等であることが好ましいと考えられていた。

何故ならば、上記ハニカムフィルタは、現実的に、例えば、10～800℃といった広い温度範囲において使用されるものであり、多孔質セラミック部材の熱膨

張率と、接着剤層の熱膨張率とが異なるものであると、これらの熱膨張率の相違に起因して多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生してしまうと考えられていたからである。

【0008】

しかしながら、このように多孔質セラミック部材の熱膨張率と、接着剤層の熱膨張率とを全く同等なものにすると、単一なセラミック部材からなるものと変わらなくなるため、パティキュレートの蓄積量の不均一や、ハニカムフィルタに触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、さらに、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、ハニカムフィルタにパティキュレートの局所的な燃焼、即ち、局所的な温度変化が生じた場合、この局所的な温度変化が生じた部分と、それ以外の部分との間に大きな熱応力が発生し、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することがあった。

【0009】

また、近年、排気ガスの熱によりハニカムフィルタ内部の温度を迅速に上昇させるために、ハニカムフィルタの熱容量を低減させることが検討されている。このような低熱容量のハニカムフィルタに排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒を担持させた場合、高温の排気ガス等によりハニカムフィルタの温度を迅速に触媒活性温度にまで上昇させることができるため、上記ハニカムフィルタを触媒担持体としても好適に使用することができる。

また、ハニカムフィルタに多量の触媒を担持させて運転しても、エンジンからハニカムフィルタに至るまでの部分の圧力（背圧）が高くなりすぎないように、ハニカムフィルタの気孔率を高くすることも検討されている。

【0010】

ところが、このような低熱容量及び高気孔率のハニカムフィルタは、その密度が低く、強度に乏しいものであったため、製造工程において破損しやすく歩留りが低くなるという問題があった。また、製造工程において破損することなく得られたものも、パティキュレートの蓄積量の不均一、触媒担持量の不均一、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因した局所的な温度変化が生じたときに、この局所的な温度変化を生じた部分と、それ以外の部分との間に大きな熱応力が

発生し、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生してしまうという問題があった。

【0011】

また、ハニカムフィルタの製造においては、内燃機関の排気通路にハニカムフィルタを設置した際に、外周部から排気ガスが漏れ出すことがないように、ハニカムフィルタの外周面の形状を切断等により円柱状等に整えた後、外周部に塗布材により塗布材層を形成して切断等により露出した貫通孔を充填する表面処理が通常行われる。

【0012】

従来、このような表面処理に用いられる塗布材としては、特許文献3に、少なくとも無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子を含むものが開示されている。

【0013】

しかし、低熱容量及び高気孔率のハニカムフィルタを製造するためには、低熱容量であり、優れた断熱性を有し、かつ、発生した熱応力を緩和してハニカムフィルタを補強することができる塗布材層が求められており、従来の塗布材では、これらの特性を十分に満たすことができる塗布材層を形成することができなかった。

また、断面形状が、角形状だけでなく、円形、だ円形といった、多種多様な外形をもつハニカムフィルタに関して、切断等による形状加工後に塗布材層を形成することにより、外形寸法精度がかなり低下してしまうことがわかった。

【0014】

【特許文献1】

特開平8-28246号公報

【特許文献2】

特開2001-190916号公報

【特許文献3】

特開2000-102709号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これらの問題を解決するためになされたもので、ハニカムフィルタに局所的な温度変化が生じることで発生した熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度、耐久性及び昇温特性に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタ、低熱容量で、断熱性に優れ、かつ、発生した熱応力を緩和させることができる塗布材、及び、外形寸法精度を向上させ、製造工程における破損を低減することができる排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0016】**【課題を解決するための手段】**

第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記接着剤層の熱膨張率 α_L と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とするものである。

【0017】

本発明の塗布剤は、独立気孔形成可能な材料を含有することを特徴とするものである。

【0018】

第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱形状の多孔質セラミック部材を1個以上含んでなるセラミックブロックの外周面に塗布材層が形成され、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記塗布材層は、本発明の塗布材を用いて形成されていることを特徴とするものである。

【0019】

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱形状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束されたセラミック積層体に切削加工を施すことにより作製されたセラミックブロックの外周部分に充填層が形成されてなり、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法であって、

上記多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束されたセラミック積層体の端面に、作製予定のセラミックブロックの端面が描く輪郭線を重ねた際、該輪郭線と交わる上記多孔質セラミック部材の貫通孔に塗布材を充填する塗布材充填工程と、上記塗布材が充填された上記セラミック積層体に切削加工を施すことによりセラミックブロックを作製するセラミックブロック作製工程とを含むことを特徴とするものである。

以下、本発明について説明する。

【0020】

【発明の実施の形態】

第一の本発明は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱形状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記接着剤層の熱膨張率 α_L と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタである。

【0021】

第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ（以下、単に第一の本発明のハニカムフィルタともいう）では、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の下限が0.01を超え、上限が1.0未満である。但し、上記関係式の値は300～900℃において数点測定した場合、それぞれで満たされることが望ましいが、これらの平均値で代表させてもよい。

【0022】

上記関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ が 0.01 以下であると、接着剤層の熱膨張率と多孔質セラミック部材の熱膨張率とが殆ど同じとなり、パティキュレートの蓄積量の不均一、触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、及び、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、ハニカムフィルタに局所的な燃焼が起こった場合に生じる局所的な熱応力を緩和させることができず、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィルタの強度が低下するとともに、排気ガス漏出の原因となる。一方、上記関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ が 1.0 以上であると、ハニカムフィルタの通常の使用において、排気ガスの温度差に伴う接着剤層の熱膨張と、多孔質セラミック部材の熱膨張との差が大きくなりすぎ、やはり多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィルタの強度が低下するとともに、排気ガス漏出の原因となる。

なお、上記関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の下限は 0.02 を超え、上限は 0.5 未満であることが望ましい。多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することをより確実に防止することができるからである。

【0023】

上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F としては特に限定されず、使用するセラミック材料等により適宜決定されるが、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$ (1/K) 程度であることが望ましい。上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F が 0.1×10^{-6} (1/K) 未満であると、熱膨張率が小さすぎ、セラミック材料の選定が困難となることがあり、一方、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F が 10.0×10^{-6} (1/K) を超えると、第一の本発明のハニカムフィルタの通常の使用において、多孔質セラミック部材が大きく膨張、収縮することとなり、容易に多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することがある。

【0024】

上記接着剤層の熱膨張率 α_L としては特に限定されず、上述した多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との間で、上記 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ が成り立つように適宜決定されるが、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$ (

1/K) 程度であることが望ましい。上記接着剤層の熱膨張率 α_L が 0.1×10^{-6} (1/K) 未満であると、材料の選定が困難となることがある。一方、上記接着剤層の熱膨張率 α_L が 10.0×10^{-6} (1/K) を超えると、第一の本発明のハニカムフィルタの通常の使用において、接着剤層が大きく膨張、収縮することとなり、多孔質セラミック部材や接着剤層に容易にクラックが発生することがある。

【0025】

なお、上記関係式において、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との差 $\alpha_L - \alpha_F$ を示す分子部分が絶対値となっているのは、使用する接着剤層や多孔質セラミック部材材質、及び、温度によっては、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F の方が、接着剤層の熱膨張率 α_L よりも大きくなることがあるからである。

【0026】

次に、第一の本発明のハニカムフィルタを構成する各部材について図面を用いて詳細に説明する。

【0027】

図1は、第一の本発明のハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜視図であり、図2(a)は、第一の本発明のハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

【0028】

図1に示したように、第一の本発明のハニカムフィルタ10は、多孔質セラミック部材20が接着剤層14を介して複数個結束されてセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲に塗布材層13が形成されている。また、この多孔質セラミック部材20は、図2に示したように、長手方向に多数の貫通孔21が並設され、貫通孔21同士を隔てる隔壁23がフィルタとして機能するようになっている。

【0029】

即ち、多孔質セラミック部材20に形成された貫通孔21は、図2(b)に示し

たように、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材22により目封じされ、一の貫通孔21に流入した排気ガスは、必ず貫通孔21を隔てる隔壁23を通過した後、他の貫通孔21から流出されるようになっている。

また、塗布材層13は、ハニカムフィルタ10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられているものである。

【0030】

このような構成のハニカムフィルタ10が内燃機関の排気通路に設置され、内燃機関より排出された排気ガス中のパーティキュレートは、このハニカムフィルタ10を通過する際に隔壁23により捕捉され、排気ガスが浄化される。

このようなハニカムフィルタ10は、極めて耐熱性に優れ、再生処理等も容易であるため、種々の大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用されている。

【0031】

多孔質セラミック部材20の材料としては特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト等の酸化物セラミック等を挙げることができるが、これらのなかでは、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化珪素が望ましい。

【0032】

また、多孔質セラミック部材20の気孔率は特に限定されないが、40～80%程度であることが望ましい。気孔率が40%未満であると、ハニカムフィルタ10がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が80%を超えると、多孔質セラミック部材20の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

【0033】

また、多孔質セラミック部材20の平均気孔径は5～100 μ mであることが望ましい。平均気孔径が5 μ m未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まり

を起こすことがある。一方、平均気孔径が $100\mu\text{m}$ を超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

【0034】

このような多孔質セラミック部材20を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、 $0.3\sim 50\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミック部材20を製造することができるからである。

【0035】

接着剤層14を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子からなるもの等を挙げることができる。

【0036】

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

【0037】

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

【0038】

上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

【0039】

上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウィスカー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

【0040】

また、接着剤層14には発泡材が含まれていてもよい。接着剤層14の気孔率を変化させることができるため、接着剤層14の熱膨張率 α_L を調整することができるからである。

上記発泡材としては使用時の加熱により分解されるものであれば特に限定されず、例えば、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アミル、酢酸ブチル及びジアゾアミノベンゼン等発泡材として公知のものを挙げることができる。

【0041】

さらに、接着剤層14には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂や、無機物や有機物等のバルーン等が含まれていてもよい。接着剤層14の気孔率を制御することができ、接着剤層14の熱膨張率 α_L を調整することができるからである。

【0042】

上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等を挙げることができ、上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等を挙げることができる。

これらの樹脂の形状としては特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、立方体状、不定形塊状、柱状及び板状等任意の形状を挙げることができる。

また、上記樹脂が球形である場合、その平均粒径は30～300 μm であることが望ましい。

【0043】

上記バルーンとは、所謂、バブルや中空球を含む概念であり、上記有機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、アクリルバルーン、ポリエステルバルーン等を挙げることができ、上記無機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、

アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）及びムライトバルーン等を挙げることができる。

これらバルーンの形状、及び、平均粒径等は、上述した樹脂と同様であることが望ましい。

【0044】

ここで、上記発泡材や、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂や、有機物バルーンが接着剤層 14 に含まれていることで、接着剤層 14 の熱膨張率 α_L を調整することができるのは、以下の通りであると考えられる。即ち、上述した材料は、第一の本発明のハニカムフィルタを製造した段階では接着剤層中に略均一な状態で分散しているが、上記ハニカムフィルタを実際に使用することで高温に加熱されると、上記発泡材等の有機分は分解されて焼失し、接着剤層に気孔が形成される。このとき、接着剤層に形成される気孔の気孔率や気孔径等を調整することで、接着剤層の熱膨張率 α_L の値を調整することができると考えられる。その結果、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ を上述した範囲内とすることができる。但し、無機バルーンが含まれている場合、接着剤層に残留することで気孔率等を調整することができる。

なお、上述したような接着剤層 14 は、第一の本発明のハニカムフィルタを実際に使用する前の状態、即ち、接着剤層が排気ガス等により一度も加熱されていない状態を規定したものであり、第一の本発明のハニカムフィルタを使用し、接着剤層 14 が排気ガス等により高温に加熱されると、上述した有機バインダー、発泡材、樹脂及び有機バルーン等の有機成分は分解されて焼失する。

【0045】

図 1 に示したハニカムフィルタ 10 では、セラミックブロック 15 の形状は円柱状であるが、第一の本発明のハニカムフィルタにおいては、セラミックブロックの形状は円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のものを挙げることができる。

【0046】

また、セラミックブロック 15 の外周に形成された塗布材層 13 としては特に限

定されず、例えば、上述した接着剤層14と同様の材料を挙げることができる。

【0047】

また、第一の本発明のハニカムフィルタの気孔中には、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒が担持されていてもよい。

このような触媒が担持されていることで、第一の本発明のハニカムフィルタは、排気ガス中のパティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有される上記CO、HC及びNO_x等を浄化するための触媒担持体として機能することができる。

【0048】

上記触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を挙げることができる。上記貴金属からなる触媒が担持された第一の本発明のハニカムフィルタは、従来公知の触媒付DPF（ディーゼル・パティキュレート・フィルタ）と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、第一の本発明のハニカムフィルタが触媒担持体としても機能する場合の詳しい説明を省略する。

但し、第一の本発明のハニカムフィルタに担持させることができる触媒は、上記貴金属に限定されることはなく、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒であれば、任意のものを担持させることができる。

【0049】

上述した通り、第一の本発明のハニカムフィルタは、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有する。即ち、第一の本発明のハニカムフィルタを構成する接着剤層の熱膨張率と、多孔質セラミック部材の熱膨張率とは同一ではなく、僅かに異なったものである。そのため、第一の本発明のハニカムフィルタは、パティキュレートの蓄積量の不均一や、ハニカムフィルタに触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、さらに、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、局所的な燃焼、即ち、局所的な温度変化が生じた場合であっても、上記局所的な温度変化が生じた部分と、それ以外の部分との間で生じた熱応力を好適に緩和させることができ、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することが

ない。

従って、第一の本発明のハニカムフィルタは、強度及び耐久性に優れたものとなる。

【0050】

次に、第一の本発明のハニカムフィルタの製造方法の一例について図1及び図2を参照しながら説明する。

【0051】

第一の本発明のハニカムフィルタを製造するには、まず、セラミックブロック15となるセラミック積層体を作製する。

このセラミック積層体は、多数の貫通孔21が隔壁23を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材20が、接着剤層14を介して複数個結束された角柱構造である。

【0052】

多孔質セラミック部材20を製造するには、まず、上述したようなセラミック粉末にバインダー及び分散媒液を加えて混合組成物を調製する。

【0053】

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1～10重量部程度が望ましい。

【0054】

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、混合組成物の粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

【0055】

これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合した後、ニーダー等で十分に混練し、押し出し成形法等により、図2に示した多孔質

セラミック部材と略同形状の柱状の生成形体を作製する。

【0056】

上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封口材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す。上記封口材としては特に限定されず、例えば、上記混合組成物と同様のものを挙げるができる。

【0057】

次に、上記封口処理を経た生成形体を、酸素含有雰囲気下、400～650℃程度に加熱することで脱脂し、バインダー等を揮散させるとともに、分解、消失させ、略セラミック粉末のみを残留させる。

【0058】

そして、上記脱脂処理を施した後、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、2000～2200℃程度に加熱することで焼成し、セラミック粉末を焼結させて多孔質セラミック部材20を製造する。

なお、このようにして製造した多孔質セラミック部材20の熱膨張率 α_F は、使用したセラミック材料により決定される。

【0059】

次に、図3に示したように、このセラミック積層体を作製する。

即ち、まず、多孔質セラミック部材20が斜めに傾斜した状態で積み上げることができるように、断面V字形状に構成された台40の上に、多孔質セラミック部材20を傾斜した状態で載置した後、上側を向いた2つの側面20a、20bに、接着剤層14となる接着剤ペーストを均一な厚さで塗布して接着剤ペースト層を形成し、この接着剤ペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状のセラミック積層体を作製する。この際、セラミック積層体の4隅にあたる多孔質セラミック部材20には、四角柱形状の多孔質セラミック部材を2つに切断して作製した三角柱状の多孔質セラミック部材20'と、三角柱状の多孔質セラミック部材20'と同じ形状の樹脂部材41とを易剥離性の両面テープ等で貼り合わせてなるものを使用し、多孔質セラミック部材20の積層が完了した後に、セラミック積層体の4隅を構成す

る樹脂部材 41 を全て取り除くことによって、セラミック積層体を断面多角柱状にする。これにより、セラミック積層体の外周部を切削加工した後に廃棄される多孔質セラミック部材からなる廃棄物の量を減らすことができる。

上記図 3 に示した方法以外であっても、断面多角柱状のセラミック積層体を作製する方法としては、作製するハニカムフィルタの形状に合わせて、例えば、4 隅の多孔質セラミック部材を省略する方法、三角柱状の多孔質セラミック部材を組み合わせる方法等を用いることができる。また、もちろん四角柱状のセラミック積層体を作製してもよい。

【0060】

そして、このセラミック積層体を $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、1 時間程度の条件で加熱して上記接着剤ペースト層を乾燥、固化させて接着剤層 14 とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図 1 に示したような形状に切削することで、セラミックブロック 15 を作製することができる。

【0061】

接着剤層 14 を構成する材料としては特に限定されず、例えば、上述したような無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子を含む接着剤ペーストを使用することができる。

また、上記接着剤ペースト中には、少量の水分や溶剤等を含んでいてもよいが、このような水分や溶剤等は、通常、接着剤ペーストを塗布した後の加熱等により殆ど飛散する。

【0062】

ここで、接着剤層 14 の熱膨張率 α_L と、上述した多孔質セラミック部材 20 の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を満たすように、接着剤層 14 の熱膨張率 α_L を調整する必要がある。

接着剤層 14 の熱膨張率 α_L を調整するには、材料配合、気孔率や原料を変えることが必要であり、その方法としては特に限定されず、例えば、上記接着剤ペーストに、上述した発泡材や、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂、及び、有機物バルーンを添加する方法や、調製する接着剤ペーストの攪拌時間を変える方法等を挙げることができる。

【0063】

また、上記無機バインダーの含有量の下限は、固形分で、1重量%が望ましく、5重量%がさらに望ましい。一方、上記無機バインダーの含有量の上限は、固形分で、30重量%が望ましく、15重量%がより望ましく、9重量%がさらに望ましい。上記無機バインダーの含有量が1重量%未満では、接着強度の低下を招くことがあり、一方、30重量%を超えると、熱伝導率の低下を招くことがある。

【0064】

上記有機バインダーの含有量の下限は、固形分で、0.1重量%が望ましく、0.2重量%がより望ましく、0.4重量%がさらに望ましい。一方、上記有機バインダーの含有量の上限は、固形分で、5.0重量%が望ましく、1.0重量%がより望ましく、0.6重量%がさらに望ましい。上記有機バインダーの含有量が0.1重量%未満では、接着剤層14のマイグレーションを抑制するのが難しくなることがあり、一方、5.0重量%を超えると、接着剤層14が高温にさらされた場合に、有機バインダーが焼失し、接着強度が低下することがある。

【0065】

上記無機繊維の含有量の下限は、固形分で、10重量%が望ましく、20重量%がより望ましい。一方、上記無機繊維の含有量の上限は、固形分で、70重量%が望ましく、40重量%がより望ましく、30重量%がさらに望ましい。上記無機繊維の含有量が10重量%未満では、弾性及び強度が低下することがあり、一方、70重量%を超えると、熱伝導性の低下を招くとともに、弾性体としての効果が低下することがある。

【0066】

上記無機粒子の含有量の下限は、固形分で、3重量%が望ましく、10重量%がより望ましく、20重量%がさらに望ましい。一方、上記無機粒子の含有量の上限は、固形分で、80重量%が望ましく、60重量%がより望ましく、40重量%がさらに望ましい。上記無機粒子の含有量が3重量%未満では、熱伝導率の低下を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、接着剤層14が高温にさらされた場合に、接着強度の低下を招くことがある。

【0067】

また、上記無機繊維のショット含有量の下限は、1重量%が望ましく、上限は、10重量%が望ましく、5重量%がより望ましく、3重量%がさらに望ましい。また、その繊維長の下限は、1 μm が望ましく、上限は、100mmが望ましく、1000 μm がより望ましく、500 μm がさらに望ましい。

【0068】

ショット含有量を1重量%未満とするのは製造上困難であり、ショット含有量が10重量%を超えると、多孔質セラミック部材20の壁面を傷つけてしまうことがある。また、繊維長が1 μm 未満では、弾性を有するハニカムフィルタ10を形成することが難しく、100mmを超えると、毛玉のような形態をとりやすくなるため、無機粒子の分散が悪くなるとともに、接着剤層14の厚みを薄くできない。

【0069】

上記無機粉末の粒径の下限は、0.01 μm が望ましく、0.1 μm がより望ましい。一方、上記無機粒子の粒径の上限は、100 μm が望ましく、15 μm がより望ましく、10 μm がさらに望ましい。無機粒子の粒径が0.01 μm 未満では、コストが高くなることもあり、一方、無機粒子の粒径が100 μm を超えると、充填率が悪くなり接着力及び熱伝導性の低下を招くことがある。

【0070】

この接着剤ペースト中には、接着剤ペーストを柔軟にし、流動性を付与して塗布しやすくするため、上記した無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子のほかに、およそ総重量の35～65重量%程度の水分や他のアセトン、アルコール等の溶剤等が含まれていてもよく、この接着剤ペーストの粘度は、15～25 Pa \cdot s (1万～2万 cps (cP)) が望ましい。

【0071】

次に、このようにして作製したセラミックブロック15の周囲に塗布材層13の層を形成する塗布材形成工程を行う。

【0072】

この塗布材形成工程においては、まず、セラミックブロック15をその長手方向

で軸支して回転させる。

セラミックブロック15の回転速度は特に限定されないが、 $2\sim 10\text{min}^{-1}$ であることが望ましい。

【0073】

続いて、回転しているセラミックブロック15の外周部に塗布材ペーストを付着させる。上記塗布材ペーストとしては特に限定されず、上述した接着剤ペーストと同様のものを挙げるができる。

【0074】

次に、このようにして形成した塗布材ペースト層を 120°C 程度の温度で乾燥させることにより、水分を蒸発させて塗布材層13とし、図1に示したように、セラミックブロック15の外周部に塗布材層13が形成された第一の本発明のハニカムフィルタ10の製造を終了する。

【0075】

次に、本発明の塗布材について説明する。

本発明の塗布材は、独立気孔形成可能な材料を含有することを特徴とする。

上記独立気孔形成可能な材料としては特に限定されず、例えば、発泡材、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂、無機バルーン及び有機バルーン等を挙げるができる。なかでも、発泡材、無機バルーン及び有機バルーンからなる群から選択される少なくとも1の材料であることが望ましい。

【0076】

なお、上記発泡材、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂、無機バルーン及び有機バルーンの種類、形状等としては、第一の本発明のハニカムフィルタの接着剤層において用いることができるものと同様のものが挙げられるので、ここでは詳しい説明を省略する。

【0077】

上記独立気孔形成可能な材料の含有量の上限は、80重量%が望ましく、60重量%がより望ましい。一方、上記独立気孔形成可能な材料の含有量の下限は、0.01重量%が望ましく、1.0重量%がより望ましい。上記独立気孔形成可能な材料の含有量が0.01重量%未満では、本発明の塗布材を用いてなる塗布材

層の気孔率を十分に高くすることができず、該塗布材層の単位体積当たりの熱容量が高くなり、断熱性が低下するとともに、弾性が低下して充分に応力を緩和することができないことがあり、一方、80重量%を超えると、本発明の塗布材を用いてなる塗布材層の気孔率が高くなりすぎ、強度が低下してクラックが発生することがある。

【0078】

本発明の塗布材の用途としては、独立気孔が形成されていることが有利に働く用途であれば特に限定されず、多孔質セラミック部材を1個以上含んでなるセラミックブロックの外周面に塗布材層が形成されてなる排気ガス浄化用ハニカムフィルタにおける塗布材層の原料、多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束された排気ガス浄化用ハニカムフィルタにおける接着剤層の原料、建材用、土木用等の塗布材等を挙げることができる。なかでも、多孔質セラミック部材を1個以上含んでなるセラミックブロックの外周面に塗布材層が形成されてなる排気ガス浄化用ハニカムフィルタにおける塗布材層の原料として好適に用いられる。

【0079】

本発明の塗布材は、独立気孔形成可能な材料を含有するものであることから、本発明の塗布材からなる塗布材層中には、独立気孔が形成される。独立気孔を含有させることにより、本発明の塗布材からなる塗布材層は、単位体積当たりの熱容量を低下させ、断熱性を向上し、かつ、弾性に優れるので応力を緩和することができる。

【0080】

次に、第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタについて説明する。

第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱形状の多孔質セラミック部材を1個以上含んでなるセラミックブロックの外周面に塗布材層が形成され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、上記塗布材層は、本発明の塗布材を用いて形成されていることを特徴とする。

【0081】

第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタと同様に、図1に示したような、多孔質セラミック部材20が接着剤層14を介して複数個結束されてセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲に塗布材層13が形成された構造のハニカムフィルタ10であってもよいし、1個の多孔質セラミック部材からなるセラミックブロックの外周面に塗布材層が形成された構造のハニカムフィルタであってもよい。

なお、上記セラミックブロックの形状としては特に限定されず、例えば、円柱状、楕円柱状、角柱状等の任意の形状を挙げることができる。

【0082】

第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材、接着剤層等の各部材としては、塗布材層が本発明の塗布材を用いて形成される以外は、第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタと同様のものを用いることができるので、ここではその説明を省略する。

【0083】

第二の本発明のハニカムフィルタの製造方法について説明する。

第二の本発明のハニカムフィルタは、上述した第一の本発明のハニカムフィルタの製造方法における塗布材形成工程において、塗布材ペーストとして本発明の塗布材を用いること以外は、第一の本発明のハニカムフィルタの製造方法と同様にして製造することができる。

【0084】

第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、本発明の塗布材により塗布材層が形成されていることから、優れた昇温特性を有する。これは、上記塗布材層の内部に形成された独立気孔により、塗布材層の密度が低下して単位体積当たりの熱容量が低下しているとともに、塗布材層の断熱性が向上しているためである。

また、第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、本発明の塗布材により塗布材層が形成されていることから、強度及び耐久性に優れている。これは、

上記塗布材層の内部に形成された独立気孔により、塗布材層の弾性が向上するため、塗布材層におけるクラックの発生を防止するとともに、セラミックブロックに対する熱応力を緩和してセラミックブロックにおけるクラックの発生を防止することができ、更に、第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタに加えられる外力を効果的に緩和することができるためである。

なお、第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、強度及び耐久性に優れていることから、気孔率を高くすることができ、気孔率を高くした場合には、単位体積当たりの熱容量が下がるので昇温特性をより向上させることができ、背圧を上昇させることなく大量の触媒を担持させ触媒担持体として機能させることも可能となる。

【0085】

次に、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法について説明を行うことにする。

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱形状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束されたセラミック積層体に切削加工を施すことにより作製されたセラミックブロックの外周部分に充填層が形成されてなり、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法であって、上記多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束されたセラミック積層体の端面に、作製予定のセラミックブロックの端面が描く輪郭線を重ねた際、該輪郭線と交わる上記多孔質セラミック部材の貫通孔に塗布材を充填する塗布材充填工程と、上記塗布材が充填された上記セラミック積層体に切削加工を施すことによりセラミックブロックを作製するセラミックブロック作製工程とを含むことを特徴とする。

【0086】

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法は、セラミック積層体30を研削してセラミックブロック15を作製する前に、研削後に露出することとなる貫通孔21を予め塗布材により充填しておくこと以外は、通常の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法と同様であり、上記塗布材充填工程及び上記セラ

ミックブロック作製工程以外の他の工程については、上述した第一の本発明のハニカムフィルタを製造する方法と同様にして行うことができる。

【0087】

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法について図1及び図2を参照しながら説明する。

【0088】

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法では、まず、セラミックブロック15となるセラミック積層体を作製する。

このセラミック積層体は、多数の貫通孔21が隔壁23を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材20が、接着剤層14を介して複数個結束された角柱構造である。

【0089】

多孔質セラミック部材20を製造するには、まず、上述したようなセラミック粉末にバインダー及び分散媒液を加えて混合組成物を調製する。

これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合した後、ニーダー等で充分に混練し、押し出し成形法等により、図2に示した多孔質セラミック部材と略同形状の柱状の生成形体を作製する。

【0090】

上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封口材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す。次に、上記封口処理を経た生成形体を、酸素含有雰囲気下、400～650℃程度に加熱することで脱脂し、バインダー等を揮散させるとともに、分解、消失させ、略セラミック粉末のみを残留させる。

【0091】

そして、上記脱脂処理を施した後、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、2000～2200℃程度に加熱することで焼成し、セラミック粉末を焼結させて多孔質セラミック部材20を製造する。

【0092】

次に、図3に示したように、このセラミック積層体を作製する。

即ち、まず、多孔質セラミック部材 20 が斜めに傾斜した状態で積み上げることができるよう、断面 V 字形状に構成された台 40 の上に、多孔質セラミック部材 20 を傾斜した状態で載置した後、上側を向いた 2 つの側面 20 a、20 b に、接着剤層 14 となる接着剤ペーストを均一な厚さで塗布して接着剤ペースト層を形成し、この接着剤ペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材 20 を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状のセラミック積層体を作製する。この際、セラミック積層体の 4 隅にあたる多孔質セラミック部材 20 には、四角柱形状の多孔質セラミック部材を 2 つに切断して作製した三角柱状の多孔質セラミック部材 20' と、三角柱状の多孔質セラミック部材 20' と同じ形状の樹脂部材 41 とを易剥離性の両面テープ等で貼り合わせてなるものを使用し、多孔質セラミック部材 20 の積層が完了した後に、セラミック積層体の 4 隅を構成する樹脂部材 41 を全て取り除くことによって、セラミック積層体を断面多角柱状にする。これにより、セラミック積層体の外周部を切削加工した後に廃棄される多孔質セラミック部材からなる廃棄物の量を減らすことができる。

上記図 3 に示した方法以外であっても、断面多角柱状のセラミック積層体を作製する方法としては、作製するハニカムフィルタの形状に合わせて、例えば、4 隅の多孔質セラミック部材を省略する方法、三角柱状の多孔質セラミック部材を組み合わせる方法等を用いることができる。また、もちろん四角柱状のセラミック積層体を作製してもよい。

そして、このセラミック積層体を 50～100℃、1 時間程度の条件で加熱して上記接着剤ペースト層を乾燥、固化させて接着剤層 14 とする。

【0093】

続いて、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法では、多孔質セラミック部材 20 が接着剤層 14 を介して複数個結束されたセラミック積層体 30 の端面に、作製予定のセラミックブロックの端面が描く輪郭線を重ねた際、該輪郭線と交わる多孔質セラミック部材 20 の貫通孔 21 に塗布材を充填する塗布材充填工程を行う。

【0094】

図 4 (a) は、セラミック積層体の端面に、作製予定のセラミックブロックの端

面が描く輪郭線（点線で図示）を重ねて表示した斜視図であり、図 4（b）は、作製予定のセラミックブロックの端面が描く輪郭線（点線で図示）と交わる多孔質セラミック部材の貫通孔に塗布材を充填した状態を模式的に示す斜視図である。図 5（a）は、塗布材充填工程において使用する塗布材充填装置の一例を模式的に示した断面図であり、図 5（b）は、塗布材充填装置に設置されるマスクの一例を表す正面図である。図 6 は、塗布材充填工程において使用する塗布材充填装置の別の一例を模式的に示した断面図である。

【0095】

上記塗布材充填工程は、図 4 に示したように、セラミック積層体 30 を研削してセラミックブロック 15 を作製する前に、研削後に露出することとなる貫通孔 21 を予め塗布材により充填しておくものである。なお、作業上、研削後に露出することとなる貫通孔のみに塗布材を充填することが困難である場合には、後述のセラミックブロック作製工程において研削される部分の貫通孔や、研削後に露出することとなる貫通孔近傍の貫通孔にも塗布材を充填してもよい。

上記塗布材としては特に限定されず、例えば、本発明の塗布材等を挙げることができる。

【0096】

セラミック積層体 30 における所定の貫通孔 21 に塗布材を充填する方法としては特に限定されず、塗布材に一定の圧力を加える方法でもよく、塗布材を一定の圧力で吸引する方法でもよく、塗布材に一定の圧力を加えつつ一定の圧力で吸引する方法でもよい。具体的には、例えば、図 5 に示した塗布材充填装置 100 を用いる方法、図 6 に示した塗布材充填装置 200 を用いる方法等を挙げることができる。図 5 に示した塗布材充填装置 100 を用いる方法では、減圧容器 130 内を減圧することで塗布材吐出槽 110 中から塗布材 120 を吐出させ、塗布材 120 の充填をより速やか、かつ、確実なものとするため、塗布材吐出槽 110 内部にも一定の圧力を加える。また、図 6 に示した塗布材充填装置 200 を用いる方法では、その周囲を気密状態にしたセラミック積層体 30 の内部を減圧吸引装置 220 により吸引することで塗布材吐出槽 210 中から塗布材 120 を吐出させ、塗布材 120 の充填をより速やか、かつ、確実なものとするため、塗布材

吐出槽 210 内部にも一定の圧力を加える。

なお、塗布材に一定の圧力を加える方法においても、貫通孔 21 内の気体に妨げられることなく塗布材を貫通孔 21 の深部まで充填することができる。これは、セラミック積層体 30 が多孔質であることから、貫通孔 21 内の気体は、吸引しなくても貫通孔 21 内に充填される塗布材により押し出されるからである。

【0097】

図 5 に示したように、塗布材充填装置 100 は、減圧容器 130 中に、マスク 111 が取り付けられた二組の密閉式の塗布材吐出槽 110 が設置されたものであり、二組の塗布材吐出槽 110 は、マスク 111 が取り付けられた面同士が向かい合うように配設されている。なお、密閉式の塗布材吐出槽 110 は、塗布材の充填開始時まで密閉され、塗布材の充填時にはマスク 111 が取り付けられた面が開放される。また、マスク 111 には、作製予定のセラミックブロックの端面に沿った円環状の開口部 111a が設けられており、円環状の開口部 111a は、マスクと当接することとなるセラミック積層体 30 の端面 30a における接着剤層 14 に対応する位置で、接着剤層 14 の幅よりも細い架橋部 111b により複数に区切られている。これは、円環状の開口部 111a の内側と外側とでマスク 111 を一体化するためである。

【0098】

このような塗布材充填装置 100 を用いてセラミック積層体 30 における所定の貫通孔 21 に塗布材を充填するには、まず、セラミック積層体 30 の端面 30a と、塗布材吐出槽 110 に取り付けられたマスク 111 とが当接するようにセラミック積層体 30 を塗布材吐出槽 110 の間に固定する。このようにセラミック積層体 30 の両側に塗布材吐出槽 110 を設置することにより、充填材 22 によりその一端が封止されている貫通孔 21 にも塗布材を充填することができる。

このとき、マスク 111 の開口部 111a とセラミック積層体 30 の塗布材を充填しようとする所定の貫通孔 21 とは、ちょうど対向する位置関係となっている。

【0099】

続いて、減圧容器 130 内を減圧した状態で、塗布材吐出槽 110 のマスク 11

1 が取り付けられた面を開放し、例えば、モノポンプ等のポンプを用いて塗布材吐出槽 110 内部に一定の圧力を加え、塗布材 120 をマスク 111 の開口部 111a より吐出させ、セラミック積層体 30 の所定の貫通孔 21 に塗布材を充填する。

【0100】

図 6 に示したように、塗布材充填装置 200 は、マスク 211 が取り付けられた密閉式の塗布材吐出槽 210 と、マスク 221 が取り付けられた減圧吸引装置 220 とが、マスクが取り付けられた面同士を向かい合うようにして配設されたものである。また、マスク 211 には、マスク 111 と同様のものが用いられ、マスク 221 には、マスク 111 と同様の構造を有し、マスク 111 よりもやや大きめの円環状の開口部が設けられたものが用いられる。

【0101】

このような塗布材充填装置 200 を用いてセラミック積層体 30 における所定の貫通孔 21 に塗布材を充填するには、まず、セラミック積層体 30 の貫通孔 21 の設けられていない側面を通気性のない素材からなる密封シートにより、密封状態にする。続いて、セラミック積層体 30 の一方の端面 30a に、塗布材吐出槽 210 に取り付けられたマスク 211 を、セラミック積層体 30 の他方の端面 30b に、減圧吸引装置 220 に取り付けられたマスク 221 をそれぞれ当接させ、セラミック積層体 30 を塗布材吐出槽 210 と減圧吸引装置 220 との間に固定する。

このとき、塗布材吐出槽 210 に取り付けられたマスク 211 の開口部は、セラミック積層体 30 の塗布材を充填しようとする所定の貫通孔 21、及び、減圧吸引装置 220 に取り付けられたマスク 221 の開口部と対向する位置関係とされる。

【0102】

続いて、減圧吸引装置 220 によりセラミック積層体 30 の内部を吸引しながら、塗布材吐出槽 210 に、例えば、モノポンプ等のポンプを用いて一定の圧力を加えて、塗布材 120 をマスク 211 の開口部より吐出させることにより、セラミック積層体 30 の所定の貫通孔 21 に塗布材を充填することができる。なお、

セラミック積層体 30 の一方の端面から塗布材を注入した後、更にセラミック積層体 30 の他方の端面から塗布材を注入する。

【0103】

また、上記塗布材充填装置としては、上述したような塗布材充填装置 100、200 に限定されず、例えば、その内部に攪拌片が配設された開放式の充填材吐出槽を備え、上記攪拌片を上下方向に移動させることにより、上記充填材吐出槽に満たされた塗布材を流動させ、上記塗布材の充填を行う方式のものであってもよい。

【0104】

上記塗布材充填工程後には、塗布材が充填されたセラミック積層体 30 を 50～150℃、1 時間程度の条件で加熱して塗布材を硬化させる。

【0105】

続いて、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法では、塗布材充填工程において上記塗布材が充填されたセラミック積層体 30 に切削加工を施すことによりセラミックブロックを作製するセラミックブロック作製工程を行う。上記切削加工の方法としては特に限定されず、例えば、ダイヤモンドカッター等により切削する方法等を挙げることができる。

【0106】

図 7 (a) は、塗布材充填工程において塗布材が充填されたセラミック積層体に切削加工を施して作製されたセラミックブロックを模式的に示す斜視図であり、図 7 (b) は、塗布材充填工程において塗布材が充填されたセラミック積層体に切削加工を施して作製されたセラミックブロックにおいて外周部分を構成している多孔質セラミック部材を模式的に示す斜視図である。

【0107】

なお、通常の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法では、外周面に貫通孔 21 が露出しないように、セラミック積層体 30 を研削してセラミックブロック 15 を作製した後に、上記セラミックブロック 15 の外周面に塗布材層を形成するが、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法では、図 7 に示したように、セラミックブロックの外周部分に充填層 24 を形成することから、塗布

材層を形成しなくてよい。ただし、セラミックブロックの強度、耐久性及び断熱性をより向上させたい場合には、塗布材層を形成してもよい。

【0108】

また、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法では、排気ガス浄化用ハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材20、接着剤層14等の各部材の原料に、通常の排気ガス浄化用ハニカムフィルタにおいて用いられているものと同様のものを用いることができ、上述した第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタにおいて用いられるものと同様のものを用いることができるので、ここではその説明を省略する。

【0109】

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法では、セラミック積層体を研削してセラミックブロックを作製する前に、研削後に露出することとなる貫通孔を予め塗布材により充填するので、セラミック積層体に切削加工を施してセラミックブロックを作製する際に欠け等の不良が発生するのを抑制することができ、塗布材層を形成する工程を省略することができる。このため、特に低熱容量及び高気孔率にした排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造する際に好適に用いることができる。

また、研削加工後のセラミックブロックに塗布材を塗布して塗布材層を形成する工程を省略することで、従来、排気ガス浄化用ハニカムフィルタにおいて生じていた塗布材層の厚みバラツキによる外形寸法精度の低下を起りにくくすることができる。

なお、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法により、第一又は第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造してもよい。

【0110】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0111】

実施例1

(1) 平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末 60 重量%と、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末 40 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を 5 重量部、水を 10 重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 2200°C 、3 時間で焼成を行うことにより、図 2 に示したような、その大きさが $33\text{mm} \times 33\text{mm} \times 30\text{mm}$ で、貫通孔の数が $31\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが 0.3mm の炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

【0112】

(2) 繊維長 0.2mm のアルミナファイバー 17.6 重量%、平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ の炭化珪素粒子 61.0 重量%、シリカゾル 9.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 2.3 重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム 10 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 20 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、図 3 を用いて説明した方法により多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図 1 に示したような直径が 165mm で円柱形状のセラミックブロックを作製した。

【0113】

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長： $0.1 \sim 100\text{mm}$ ）23.3 重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ の炭化珪素粉末 30.2 重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30 重量%）7 重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース 0.5 重量%及び水 39 重量%を混合、混練して塗布材ペーストを調製した。

【0114】

次に、上記塗布材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ 1.0mm の塗布材ペースト層を形成した。そして、この塗布材ペースト層を 12

0℃で乾燥して、図1に示したような円柱形状のハニカムフィルタを製造した。

【0115】

実施例2

(1) 実施例の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー15.7重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子54.2重量%、シリカゾル8.1重量%、カルボキシメチルセルロース2.0重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム20重量%からなる混合物100重量部に、水25重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0116】

実施例3

(1) 実施例の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー13.7重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子47.4重量%、シリカゾル7.1重量%、カルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム30重量%からなる混合物100重量部に、水35重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0117】

実施例4

(1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー6.7重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子30.8重量%、シリカゾル20.6重量%、カルボキシメチルセルロース1.7重量%、及び、フライアッシュバレーン40.2重量%からなる混合物100重量部に、水40重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0118】

実施例5

(1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー6.7重量%、平均粒径0.6 μ

mの炭化珪素粒子30.8重量%、シリカゾル20.6重量%、カルボキシメチルセルロース1.7重量%、及び、アルミナバルーン40.2重量%からなる混合物100重量部に、水40重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0119】

実施例6

(1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー13.7重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子47.4重量%、シリカゾル7.1重量%、カルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、球状アクリル樹脂（平均粒径10 μ m）30重量%からなる混合物100重量部に、水35重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0120】

実施例7

(1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー13.7重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子47.4重量%、シリカゾル7.1重量%、カルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、アクリルからなる有機物バルーン（平均粒径10 μ m）を30重量%からなる混合物100重量部に、水35重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0121】

実施例8

(1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー6.7重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子30.8重量%、シリカゾル20.6重量%、カルボキシメチルセルロース1.7重量%、炭酸水素アンモニウム10重量%、及び、アルミナバルーン30.2重量%からなる混合物100重量部に、水40重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィル

タを製造した。

【0122】

実施例 9

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 6.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 30.8 重量%、シリカゾル 20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.7 重量%、炭酸水素アンモニウム 20 重量%、及び、アルミナバルーン 20.2 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 40 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0123】

比較例 1

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 37 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 49.7 重量%、シリカゾル 12.3 重量%、及び、カルボキシメチルセルロース 1.0 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 43 重量部を加えた接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0124】

比較例 2

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 15.1 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 17.5 重量%、シリカゾル 61.5 重量%、及び、カルボキシメチルセルロース 5.9 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 34 重量部を加えた接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0125】

比較例 3

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー13.7重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子27.4重量%、シリカゾル7.1重量%、カルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、炭酸水素アンモニウム50重量%からなる混合物100重量部に、水35重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0126】

比較例4

(1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー27重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子39.7重量%、シリカゾル12.3重量%、カルボキシメチルセルロース1.0重量%、炭酸水素アンモニウム20重量%からなる混合物100重量部に、水50重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0127】

このようにして製造した多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F と、実施例1~9及び比較例1~4に係るハニカムフィルタの接着剤層の熱膨張率 α_L を300℃、400℃、600℃、750℃、900℃において測定し(表1)、これらの値から $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値を計算した(表2)。

【0128】

また、実施例1~9及び比較例1~4に係るハニカムフィルタを中空円形状の台の上に載置して、外周部付近の多孔質セラミック部材でハニカムフィルタを支持し、中央部付近の一つの多孔質セラミック部材を押し抜くように下方に力を加え、ハニカムフィルタが破壊される力を測定する押し抜き試験を行った。

また、実施例1~9及び比較例1~4に係るハニカムフィルタを、エンジンの排気通路に設置してパティキュレート捕集試験を100回繰り返した後にも同様の押し抜き試験を行い、パティキュレート捕集試験の後で押し抜き強度がどれだけ低下したかを計算した。

その結果を下記表3に示す。

【0129】

【表1】

	熱膨張率($\times 10^{-6}$)1/K				
	300℃	400℃	600℃	750℃	900℃
多孔質セラミック部材(α_F)	5.7	5.3	3.5	3.4	3.9
実施例1(α_L)	6.3	6.2	5.2	4.8	2.7
実施例2(α_L)	6.3	6.7	5.3	5.9	6.4
実施例3(α_L)	7.5	7.4	6.3	5.9	6.4
実施例4(α_L)	6.4	6.7	5.3	5.0	4.3
実施例5(α_L)	7.5	7.4	6.3	4.1	2.7
実施例6(α_L)	4.6	4.8	3.6	3.7	7.3
実施例7(α_L)	5.8	5.4	3.6	3.5	4.0
実施例8(α_L)	10.3	9.7	6.3	5.7	6.9
実施例9(α_L)	11.2	10.0	7.2	6.8	7.7
比較例1(α_L)	12.3	10.6	7.34	7.2	7.83
比較例2(α_L)	5.69	5.28	3.47	3.39	3.92
比較例3(α_L)	11.4	10.6	7.1	6.9	7.8
比較例4(α_L)	12.4	11.3	7.5	7.4	8.64

【0130】

【表 2】

	$ \alpha_L - \alpha_F / \alpha_F$					平均
	300℃	400℃	600℃	750℃	900℃	
実施例1	0.11	0.17	0.49	0.41	0.31	0.30
実施例2	0.11	0.26	0.51	0.74	0.64	0.45
実施例3	0.32	0.40	0.80	0.74	0.64	0.58
実施例4	0.12	0.26	0.51	0.47	0.10	0.29
実施例5	0.32	0.40	0.80	0.21	0.31	0.41
実施例6	0.19	0.09	0.03	0.09	0.87	0.26
実施例7	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.024
実施例8	0.81	0.83	0.80	0.68	0.77	0.78
実施例9	0.96	0.89	1.06	1.00	0.97	0.98
比較例1	1.16	1.00	1.10	1.12	1.01	1.08
比較例2	0.002	0.004	0.009	0.003	0.005	0.004
比較例3	1.00	1.00	1.03	1.03	1.00	1.01
比較例4	1.18	1.13	1.14	1.18	1.22	1.17

【0131】

【表 3】

	押し抜き試験 (N)		試験後相対強度 (%)
	捕集試験前	捕集試験後	
実施例1	17150	13230	77
実施例2	26861	20011	74
実施例3	22128	14886	67
実施例4	19129	15885	83
実施例5	16199	14031	87
実施例6	25303	17870	71
実施例7	15982	9800	61
実施例8	22341	14294	64
実施例9	20341	12700	62
比較例1	17640	8918	51
比較例2	19411	8948	46
比較例3	18341	9265	51
比較例4	17345	5364	31

【0132】

表2に示した通り、実施例1～9に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は、いずれも、0.01～1.0の範囲内となっているが、比較例1、3、4に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は、全体的に1.0よりも大きくなっており、比較例2に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は、全体的に0.01よりも小さくなっていた。

なお、実施例9に係るハニカムフィルタの600℃及び750℃における $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は1.0以上であるが、その平均は0.98であり、1.0未満になっていた。

【0133】

また、表3に示した通り、押し抜き試験の結果、実施例1～9に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前における押し抜き強度は、いずれも14700N(1500kgf)を超えるものであり、パティキュレートの捕集試験後における押し抜き強度は、いずれも9800N(1000kgf)を超えるものであった。

【0134】

これに対し、比較例1～4に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前における押し抜き強度は17345N(1770kgf)～19411N(1981kgf)、パティキュレートの捕集試験後における押し抜き強度は、5364N(547kgf)～9265N(945kgf)であり、いずれも、パティキュレートの捕集試験前では、実施例1～9に係るハニカムフィルタと同等の押し抜き強度を有するものの、パティキュレートの捕集試験後においては、実施例1～9に係るハニカムフィルタよりも劣る押し抜き強度であった。

【0135】

即ち、表3及び図8に示した通り、実施例1～9に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験後における相対強度(捕集試験後の強度/捕集試験前の強度×100)はいずれも60%以上であり、強度低下はあまり大きくなかったが、比較例1～4に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験後における相対強度(捕集試験後の強度/捕集試験前の強度×100)はいずれも60

%未満であり、強度低下が大きかった。

【0136】

実施例 10

(1) 平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末 60 重量%と、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末 40 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を 5 重量部、水を 10 重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 2200°C 、3 時間で焼成を行うことにより、図 2 に示したような、その大きさが $35\text{mm} \times 35\text{mm} \times 300\text{mm}$ で、貫通孔の数が $31\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが 0.3mm 、気孔率が 55 体積%、平均気孔径が $20\ \mu\text{m}$ の炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

【0137】

次に、繊維長 0.2mm のアルミナファイバー 37 重量%、平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ の炭化珪素粒子 49.7 重量%、シリカゾル 12.3 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.0 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 43 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、図 3 を用いて説明した方法により 16 個結束させ、図 4 (a) に示したような角柱形状のセラミック積層体を作製した。

【0138】

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長： $0.1 \sim 100\text{mm}$ ）6.78 重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ の炭化珪素粉末 30.6 重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30 重量%）20.88 重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース 1.74 重量%、及び、バルーンとしてアルミナバルーン 40 重量%を混合した混合物 100 重量部に、水 40 重

量部を加えて混練して塗布材を調製した。

【0139】

次に、上記角柱形状のセラミック積層体をダイヤモンドカッターにより切断することにより、直径が130mmで円柱形状のセラミックブロックを作製した。そして、上記塗布材を用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ1.0mmの塗布材層を形成した後、120℃で乾燥して、図1に示したような円柱形状の排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0140】

実施例11

(1) 実施例10の(1)と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

。(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）13.7重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末47.4重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%）7.1重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、樹脂としてアクリル樹脂30重量%を混合した混合物100重量部に、水35重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例10と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0141】

実施例12

(1) 実施例10の(1)と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

。(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）15.7重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末54.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%）8.1重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース2重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム20重量%を混合した混合物100重量部に、水25重量部を加

えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0142】

実施例 13

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）28.98重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30重量%）41.02重量%、及び、バルーンとしてアルミナバルーン30重量%を混合した混合物100重量部に、水30重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0143】

実施例 14

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）21重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30重量%）29.8重量%、及び、樹脂としてアクリル樹脂49.2重量%を混合した混合物100重量部に、水35重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0144】

実施例 15

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）25重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30重量%）35重量%、及び

、発泡材として炭酸水素アンモニウム 40 重量%を混合した混合物 100 重量部に、水 50 重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0145】

実施例 16

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30 重量%）59.2 重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の炭化珪素粉末 20.8 重量%、及び、バルーンとしてアルミナバルーン 20 重量%を混合した混合物 100 重量部に、水 20 重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0146】

実施例 17

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30 重量%）59.2 重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の炭化珪素粉末 20.8 重量%、及び、樹脂としてアクリル樹脂 20 重量%を混合した混合物 100 重量部に、水 20 重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0147】

実施例 18

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30 重量%）51.8 重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の炭化珪素粉末 18.2 重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム 30 重量%を混合した混合物 100 重量部に、水 35 重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと

以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0148】

実施例 19

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）6.78重量%、無機粒子として平均粒径0.3 μ mの炭化珪素粉末30.6重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%）20.88重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース1.74重量%、及び、バルーンとしてアルミナバルーン40重量%を混合した混合物100重量部に、水40重量部を加えて混練して塗布材を調製した。

【0149】

次に、図5に示した塗布材充填装置を用いて、上記セラミック積層体の上に塗布材を注入し、このセラミック積層体を120℃で乾燥した。続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径が132mmで円柱形状の図5に示したような排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0150】

実施例 20

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）11.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3 μ mの炭化珪素粉末51重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%）34.8重量%、及び、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース2.9重量%を混合、混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 19 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0151】

比較例 5

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）11.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末51重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%）34.8重量%、及び、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース2.9重量%を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0152】

比較例 6

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）41.4重量%、及び、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%）58.6重量%を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0153】

比較例 7

(1) 実施例 10 の (1) と同様にして角柱形状のセラミック積層体を作製した。

(2) 無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末26重量%、及び、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%）74重量%を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した塗布材を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

【0154】

実施例10～19及び比較例5～7に係る排気ガス浄化用ハニカムフィルタを、ディーゼルエンジンの排気通路に設置し、フィルタの径方向における中央部分（0mm）と外周部分（中央から60mm外周部分）のそれぞれに、フィルタの長手方向に30mm間隔で9箇所ずつ熱電対を挿入し、温度を測定できるように設定した。そして、ディーゼルエンジンをポストインジェクション方式により再生運転し、4分後に、フィルタの径方向における中央部9箇所の平均温度と外周部9箇所の平均温度とを測定し、排気ガス浄化用ハニカムフィルタの温度上昇値を求めた。結果を表4に示す。

【0155】

また、実施例10～19及び比較例5～7に係る排気ガス浄化用ハニカムフィルタが設置されたディーゼルエンジンを、上記ポストインジェクション方式により100サイクル連続で運転させた後、クラックの発生を目視により確認した。結果を表4に示す。

【0156】

【表4】

	塗布材							温度上昇値	連続運転後 クラック発生 有無
	セデミック ファイバー (重量%)	シリカゾル (重量%)	炭化珪素粉末 (重量%)	カルボキシメチル セルロース (重量%)	独立気孔形成可能な材料		水 (重量部)		
					種類	(重量%)			
実施例10	6.78	20.88	30.6	1.74	アルミナバルーン	40	40	470	無し
実施例11	13.7	7.1	47.4	1.8	アクリル樹脂	30	35	450	無し
実施例12	15.7	8.1	54.2	2	炭酸水素アンモニウム	20	25	440	無し
実施例13	28.98	41.02	—	—	アルミナバルーン	30	30	470	無し
実施例14	21	29.8	—	—	アクリル樹脂	49.2	35	455	無し
実施例15	25	35	—	—	炭酸水素アンモニウム	40	50	450	無し
実施例16	—	59.2	20.8	—	アルミナバルーン	20	20	440	無し
実施例17	—	59.2	20.8	—	アクリル樹脂	20	20	430	無し
実施例18	—	51.8	18.2	—	炭酸水素アンモニウム	30	35	450	無し
実施例19	6.78	20.88	30.6	1.74	アルミナバルーン	40	40	470	無し
比較例5	11.3	34.8	51	2.9	—	—	20	395	有り
比較例6	41.4	58.6	—	—	—	—	20	400	有り
比較例7	—	74	26	—	—	—	20	390	有り

表4に示したように、実施例10～19に係る排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、ディーゼルエンジンをポストインジェクション方式により4分間運転させた後の温度上昇値がいずれも430℃を超えており、昇温特性に優れていた。また、ディーゼルエンジンをポストインジェクション方式により100サイクル連続で運転させた後も、クラックの発生は確認されなかった。

【0158】

これに対し、比較例5～7に係る排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、ディーゼルエンジンをポストインジェクション方式により4分間運転させた後の温度上昇値は、390～400℃であり、いずれも、実施例10～19に係る排気ガス浄化用ハニカムフィルタに比べて、低いものであった。また、ディーゼルエンジンをポストインジェクション方式により100サイクル連続で運転させた後に、比較例5～7に係る排気ガス浄化用ハニカムフィルタ全てにおいて、塗布材層にクラックの発生が確認された。

【0159】

また、実施例19、20に係る排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、塗布材層を形成しなかったが、内燃機関の排気通路に設置した際に、外周部から排気ガスが漏れ出すことがなく、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして有効に機能していた。

さらに、実施例19、20に係る排気ガス浄化用ハニカムフィルタでは、角柱形状のセラミック積層体の状態からダイヤモンドカッターを用いて切断することにより円柱形状に加工した際に欠け等の不良が発生しなかった。外形寸法も円柱形状から、はみ出ることはなく精度の高いものであった。一方、比較例5に係る排気ガス浄化用ハニカムフィルタでは、円柱形状に加工する際に欠けが発生したものがあつた。また、塗布材層の厚みのムラが生じていた。

【0160】

【発明の効果】

第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、上述の通りであるので、ハニカムフィルタに局部的な燃焼層に起因する局部的な温度変化が生じた場合であっても、発生する熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがな

く、強度及び耐久性に優れたものとなる。

【0161】

本発明の塗布材は、上述の通りであるので、本発明の塗布材からなる塗布材層に形成される気孔の気孔率等を制御することができ、本発明の塗布材からなる塗布材層は、単位体積当たりの熱容量を低下させ、断熱性を向上し、かつ、弾性に優れるので応力を緩和することができる。

【0162】

第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、上述の通りであるので、昇温特性、強度及び耐久性に優れている。このため、第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、気孔率を高くすることにより、昇温特性をより向上させることができ、背圧を上昇させることなく大量の触媒を担持させて触媒担持体として機能させることも可能となる。

【0163】

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法は、上述の通りであるので、セラミック積層体に切削加工を施してセラミックブロックを作製する際に欠け等の不良が発生するのを抑制することができ、寸法精度に優れたフィルタを製作することができ、塗布材層を形成する工程を省略することができる。このため、特に低熱容量及び高气孔率にした排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造する際に好適に用いることができる。

【0164】

【図面の簡単な説明】

【図1】

第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜視図である。

【図2】

(a) は、図1に示した第一の本発明のハニカムフィルタに用いる多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、(b) は、そのA-A線縦断面図である。

【図3】

本発明のハニカムフィルタを製造する様子を模式的に示した側面図である。

【図 4】

(a) は、セラミック積層体の端面に、作製予定のセラミックブロックの端面が描く輪郭線（点線で図示）を重ねて表示した斜視図であり、(b) は、作製予定のセラミックブロックの端面が描く輪郭線（点線で図示）と交わる多孔質セラミック部材の貫通孔に塗布材を充填した状態を模式的に示す斜視図である。

【図 5】

(a) は、塗布材充填工程において使用する塗布材充填装置の一例を模式的に示した断面図であり、(b) は、塗布材充填装置に設置されるマスクの一例を表す正面図である。

【図 6】

塗布材充填工程において使用する塗布材充填装置の別の一例を模式的に示した断面図である。

【図 7】

(a) は、塗布材充填工程において塗布材が充填されたセラミック積層体に切削加工を施して作製されたセラミックブロックを模式的に示す斜視図であり、(b) は、塗布材充填工程において塗布材が充填されたセラミック積層体に切削加工を施して作製されたセラミックブロックにおいて外周部分を構成している多孔質セラミック部材を模式的に示す斜視図である。

【図 8】

実施例及び比較例に係るハニカムフィルタのパティキュレート捕集試験前後における押し抜き強度比と、熱膨張率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

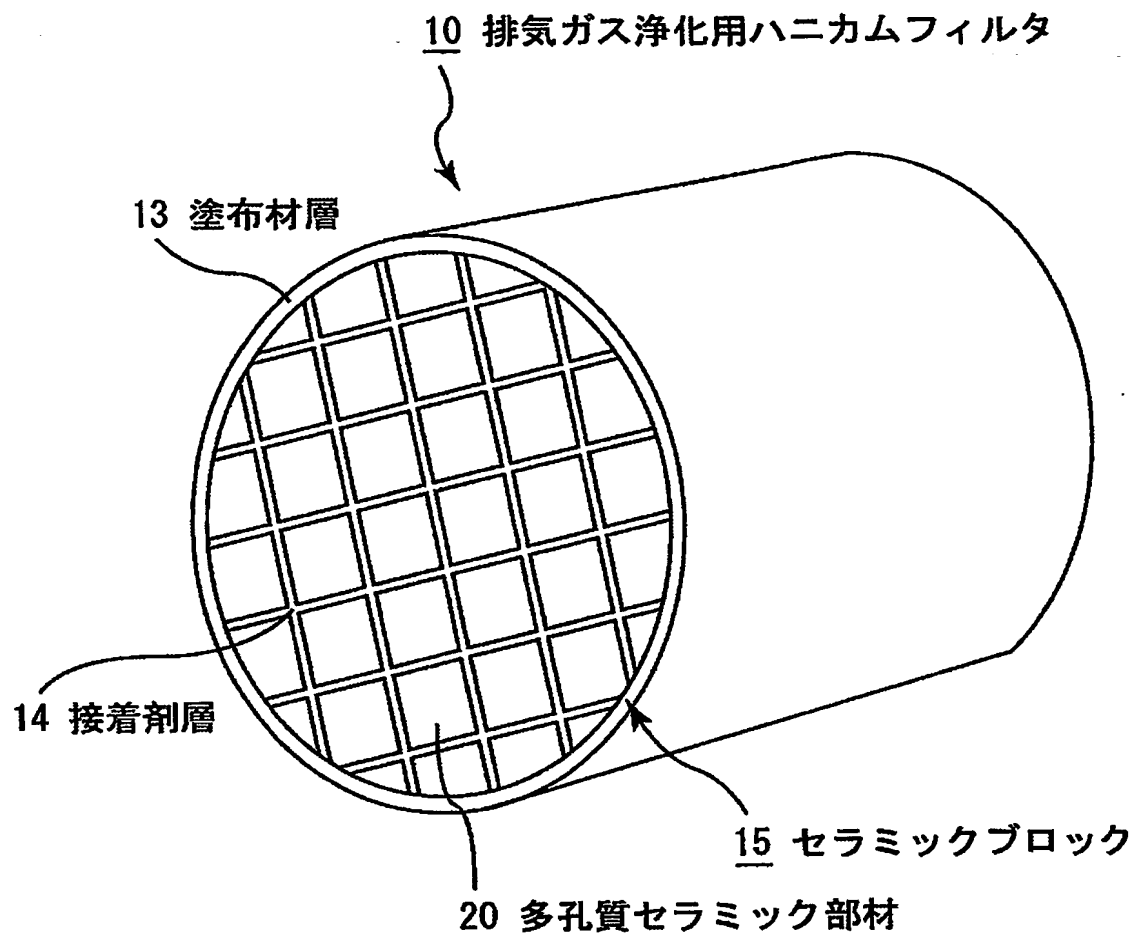
- 10 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ
- 13 塗布材層
- 14 接着剤層
- 15 セラミックブロック
- 20 多孔質セラミック部材
- 21 貫通孔

- 22 充填材
- 23 隔壁
- 24 充填層
- 25 塗布材充填後の多孔質セラミック部材
- 26 切削加工後の外周部多孔質セラミック部材
- 30 セラミック積層体
- 100、200 塗布材充填装置
- 110、210 塗布材吐出槽
- 111、211、221 マスク
- 111a 開口部
- 111b 架橋部
- 120 塗布材
- 220 減圧装置

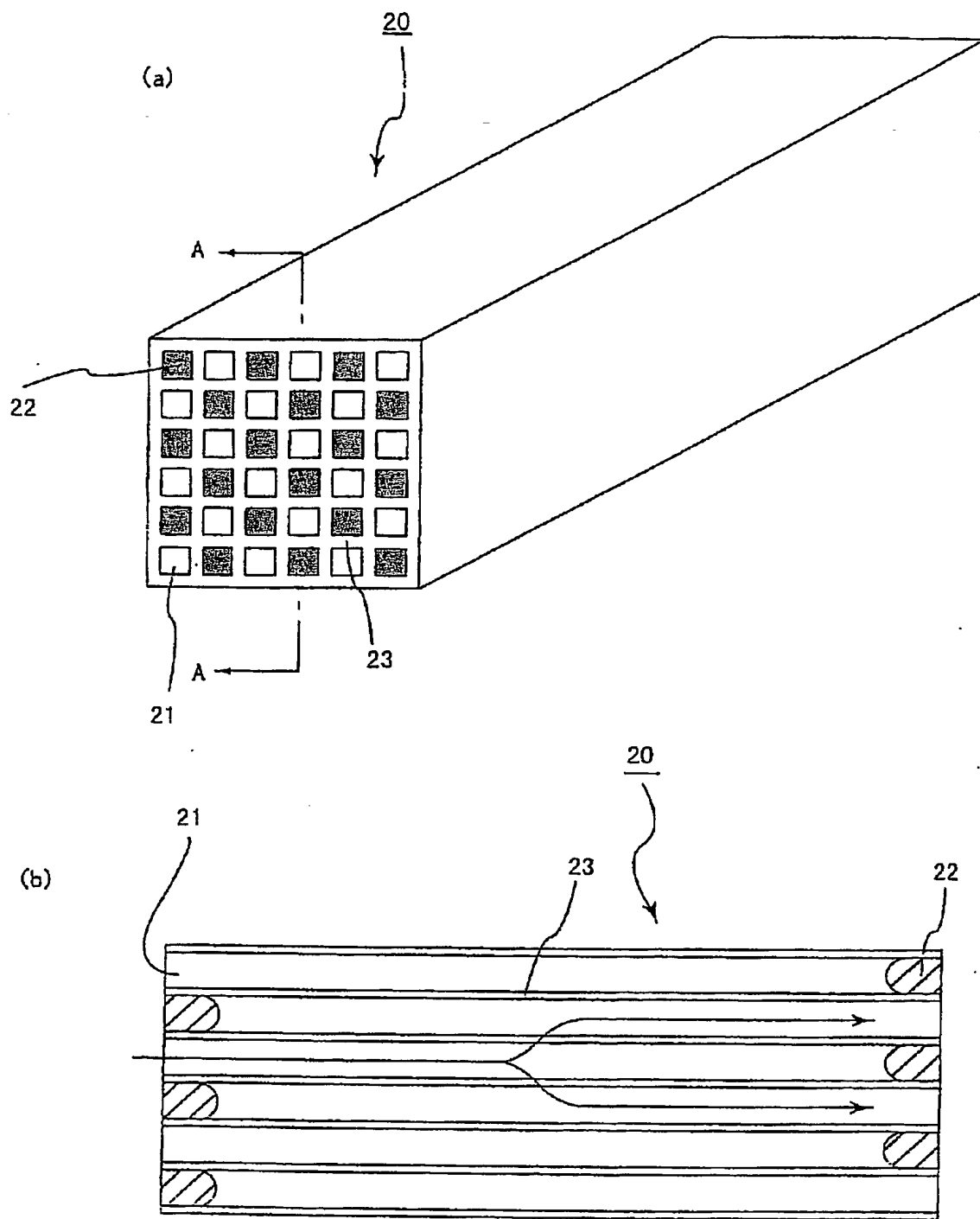
【書類名】

図面

【図 1】

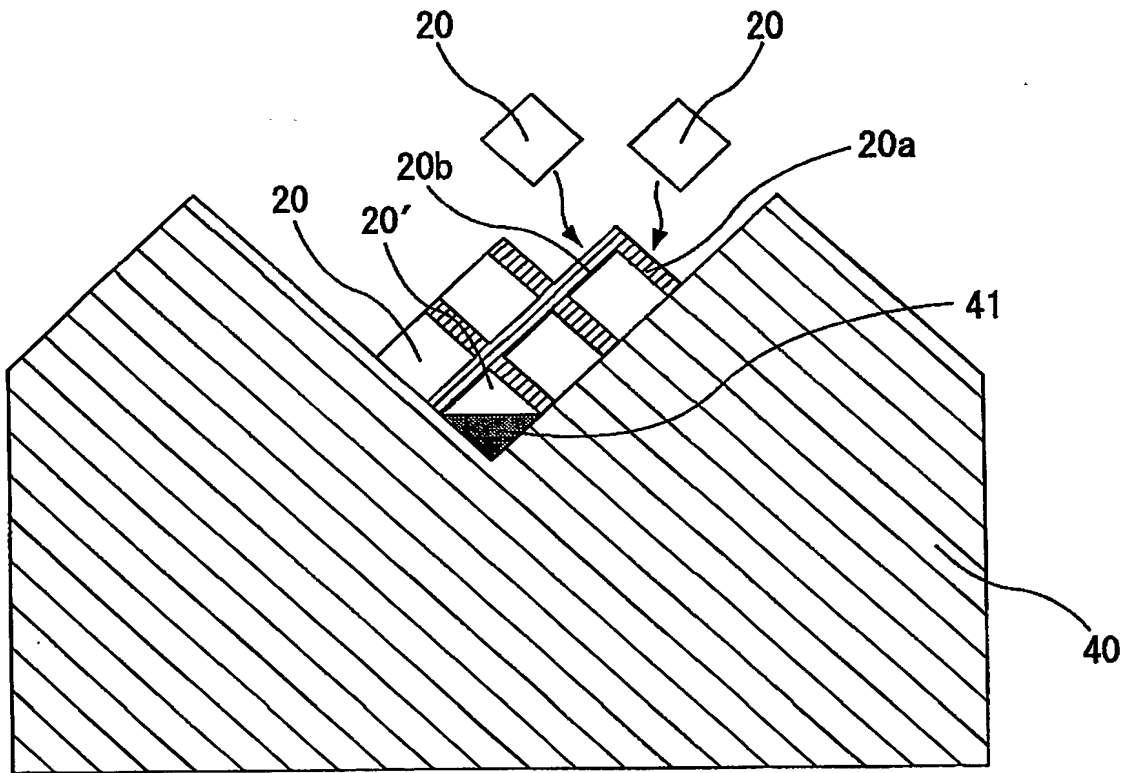


【図2】

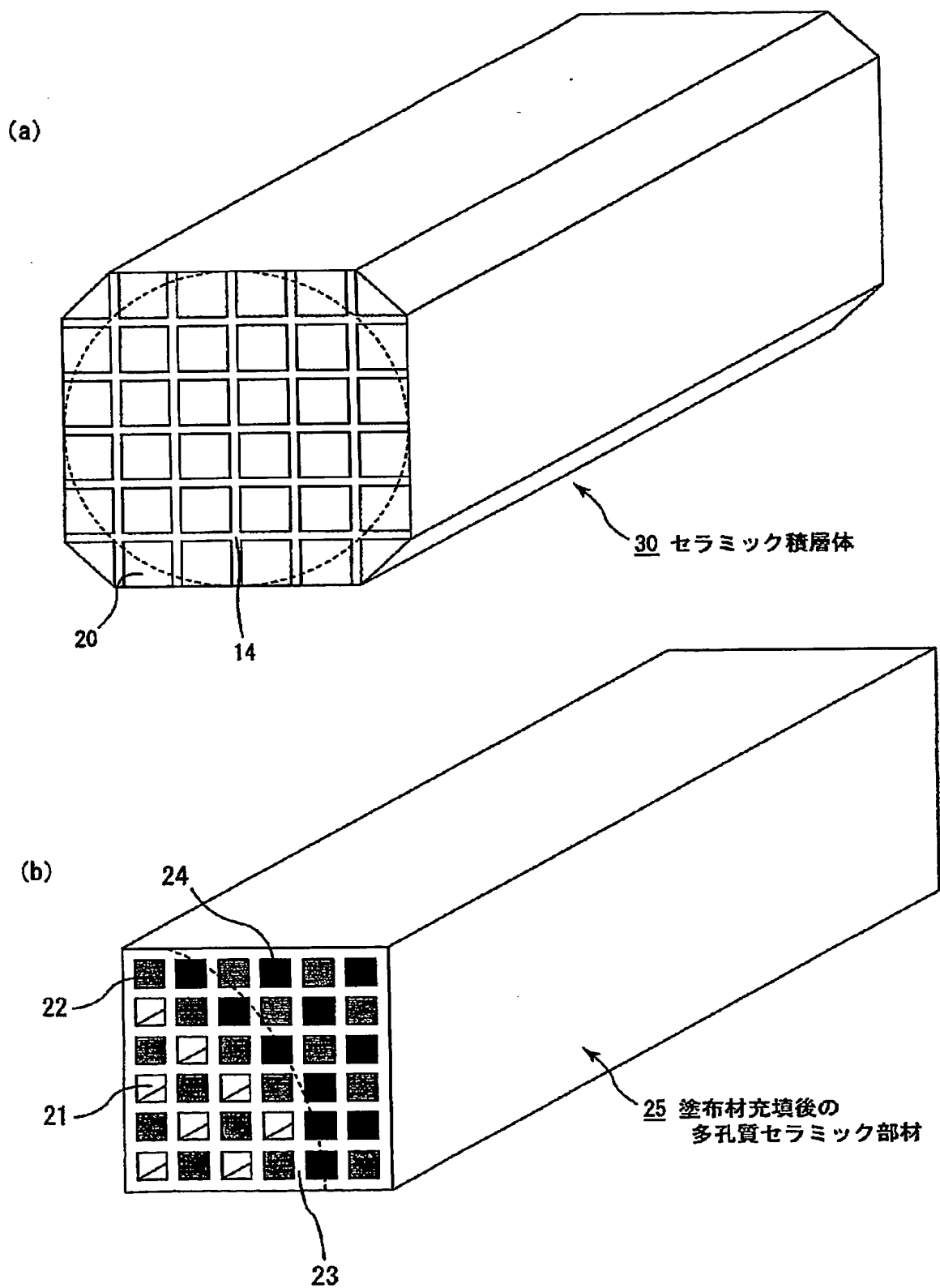


A-A線断面図

【図 3】

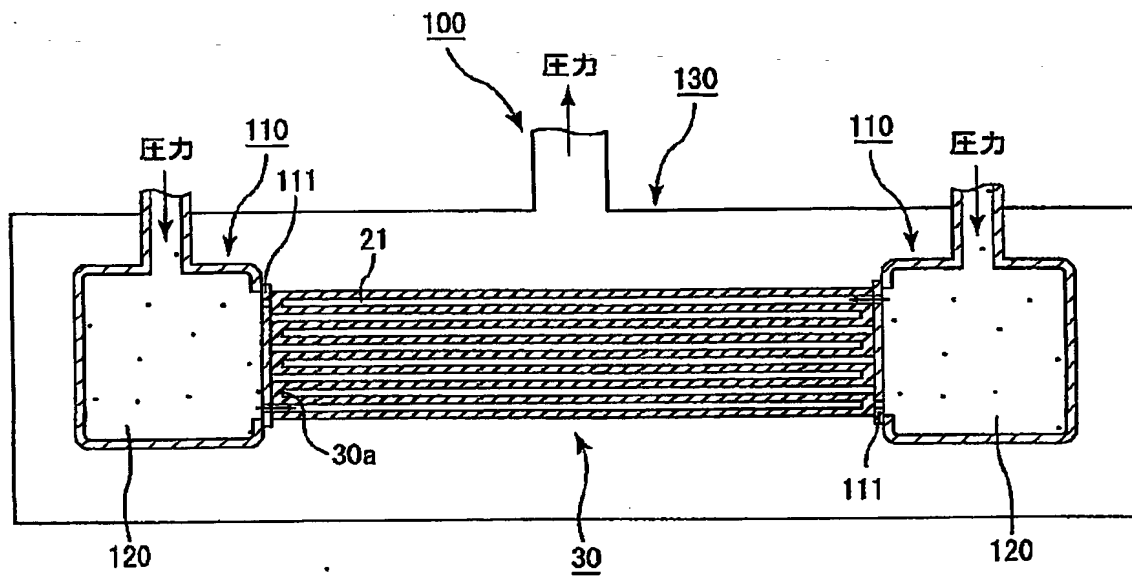


【図4】

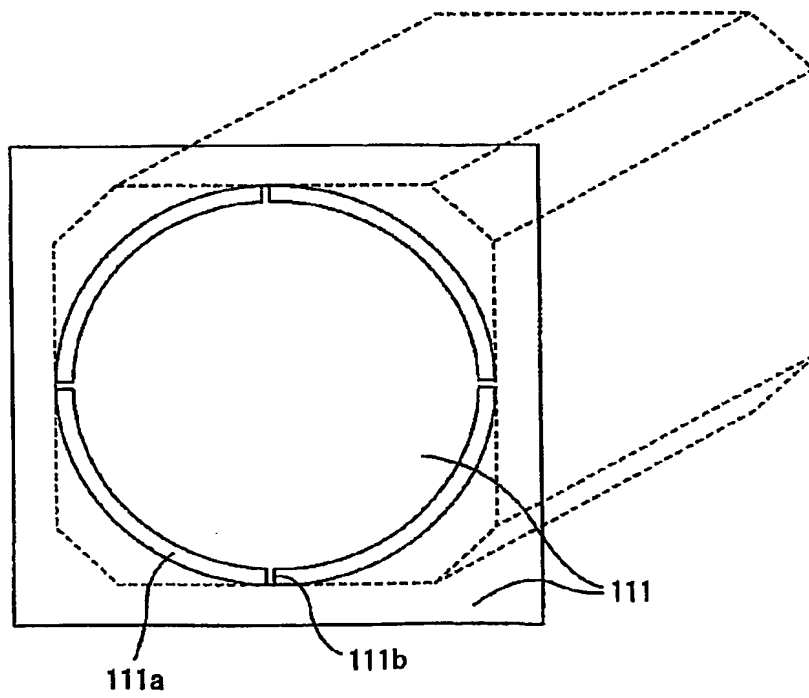


【図 5】

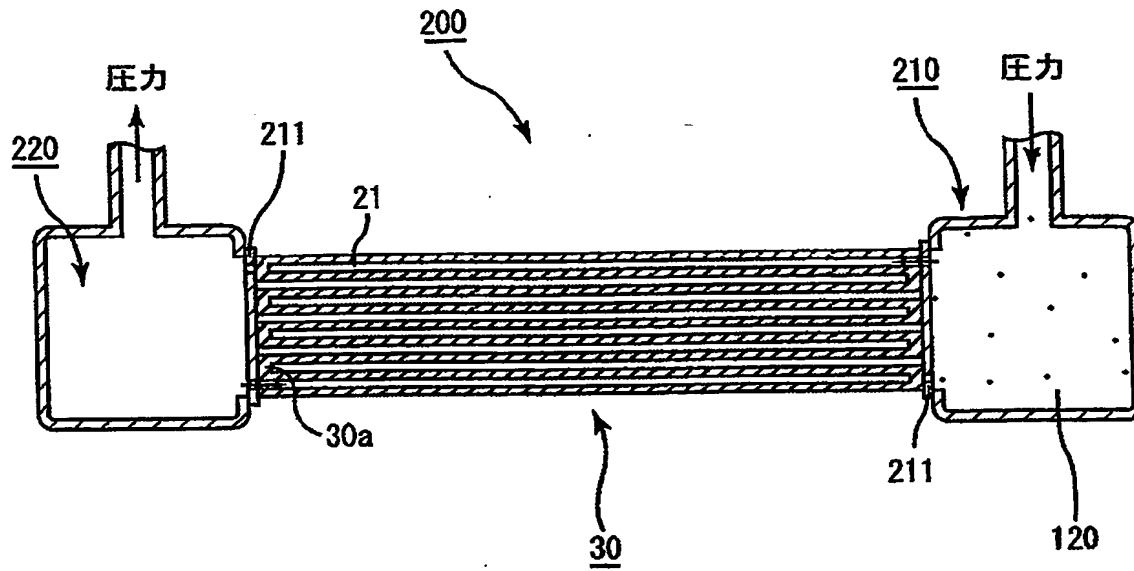
(a)



(b)



【図 6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.